



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003055045 A**(43) Date of publication of application: **26.02.03**

(51) Int. Cl.

**C04B 35/49****H01L 41/083****H01L 41/187****H01L 41/22**(21) Application number: **2001253199**(22) Date of filing: **23.08.01**(71) Applicant: **MURATA MFG CO LTD**(72) Inventor: **OGAWA TOMOYUKI  
KUKI TOSHIKATSU  
HORIKAWA KATSUHIRO**

(54) **PIEZOELECTRIC CERAMIC COMPOSITION FOR MULTILAYER PIEZOELECTRIC ELEMENT, MULTILAYER PIEZOELECTRIC ELEMENT, METHOD FOR PRODUCING MULTILAYER PIEZOELECTRIC ELEMENT AND MULTILAYER PIEZOELECTRIC DEVICE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezoelectric ceramic composition for a multilayer piezoelectric element which is suitable for the production of a multilayer piezoelectric element using an internal electrode having an Ag/Pd ratio of 7/3 or higher in a two-component PZT (lead-zirconium-titanate) piezoelectric device in which at least one selected from

Nb, Sb and W is substituted for the Ti and Zr sites in PZT.

SOLUTION: The piezoelectric ceramic composition for a multilayer piezoelectric element is expressed by the composition in the compositional formula of  $\text{Pb}_z[(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})_{1-y}\text{M}_y]\text{O}_3$  (wherein, M is at least one selected from Nb, Sb and W). In the compositional formula, (x) and (y) satisfy  $0.45 \leq x \leq 0.52$  and  $0.005 \leq y \leq 0.03$ , and the content of Pb is reduced from the stoichiometric composition so that (z) in the compositional formula satisfies  $0.95 \leq z \leq 0.998$ .

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup>    | 識別記号                        | F I           | テームト*(参考)                                    |
|-----------------------------|-----------------------------|---------------|--|
| C 0 4 B 35/49               |                             | C 0 4 B 35/49 | D 4 G 0 3 1                                  |
| H 0 1 L 41/083              |                             | H 0 1 L 41/18 | 1 0 1 D                                      |
| 41/187                      |                             | 41/08         | S  |
| 41/22                       |                             | 41/22         | Z  |
| 審査請求 未請求 請求項の数8 O L （全 8 頁） |                             |               |  |
| (21)出願番号                    | 特願2001－253199(P2001－253199) | (71)出願人       | 000006231<br>株式会社村田製作所<br>京都府長岡京市天神二丁目26番10号 |
| (22)出願日                     | 平成13年 8 月23日 (2001. 8. 23)  | (72)発明者       | 小川 智之<br>京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式<br>会社村田製作所内   |
|                             |                             | (72)発明者       | 久木 俊克<br>京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式<br>会社村田製作所内   |
|                             |                             | (74)代理人       | 100079577<br>弁理士 岡田 全啓                       |
|                             |                             | 最終頁に続く        |  |

(54)【発明の名称】 積層圧電素子用圧電磁器組成物、積層圧電素子、積層圧電素子の製造方法および積層圧電装置

(57)【要約】

【課題】 P Z TのT i、Z rサイトにN b、S b、Wのうち少なくとも1種を置換した2成分P Z T圧電磁器において、A g／P d比が7／3以上の内部電極を用いた積層圧電素子の作製に適した積層圧電素子用圧電磁器組成物を提供する。

【解決手段】 積層圧電素子用圧電磁器組成物は、組成式P b<sub>z</sub>〔(T i<sub>x</sub> Z r<sub>1-x</sub>)<sub>1-y</sub> M<sub>y</sub>〕O<sub>3</sub>（ただし、MはN b、S b、Wのうち少なくとも1種）の組成で表される。その組成式中のx、yは、0. 4 5≦x≦0. 5 2、0. 0 0 5≦y≦0. 0 3であり、かつ、その組成式中のzが0. 9 5≦z≦0. 9 9 8となるようにP bを化学量論組成より減じた。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式  $Pb_z [(Ti_x Zr_{1-x})_{1-y} M_y] O_3$  (ただし、MはNb、Sb、Wのうち少なくとも1種) の組成で表され、

前記組成式中のx、yは  $0.45 \leq x \leq 0.52$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.03$  であり、かつ前記組成式中のzが  $0.95 \leq z \leq 0.998$  となるようにPbを化学量論組成より減じた、積層圧電素子用圧電磁器組成物。

【請求項2】 組成式  $Pb_z [(Ti_x Zr_{1-x})_{1-y} M_y] O_3$  (ただし、MはNb、Sb、Wのうち少なくとも1種) の組成で表され、

前記組成式中のx、yは  $0.45 \leq x \leq 0.52$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.03$  であり、かつ前記組成式中のzが  $0.98 - y \leq z \leq 0.998 - y$  となるようにPbを化学量論組成より減じた、積層圧電素子用圧電磁器組成物。

【請求項3】 Pb含有量の5.5mol%以下をCa、Sr、Baのうち少なくとも1種により置換した、請求項1または請求項2に記載の積層圧電素子用圧電磁器組成物。

【請求項4】 請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の積層圧電素子用圧電磁器組成物からなる圧電磁器、および前記圧電磁器に形成される内部電極を含む、積層圧電素子。

【請求項5】 組成式  $Pb_z [(Ti_x Zr_{1-x})_{1-y} M_y] O_3$  (ただし、MはNb、Sb、Wのうち少なくとも1種) の組成で表され、前記組成式中のx、yは  $0.45 \leq x \leq 0.52$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.03$  であり、かつ、前記組成式中のzが  $0.95 \leq z \leq 0.998$  となるようにPbを化学量論組成より減じた積層圧電素子用圧電磁器組成物からなる圧電磁器と前記圧電磁器に形成される内部電極とを含む積層圧電素子の製造方法であって、前記圧電磁器および前記内部電極を1100℃以下で共焼結する、積層圧電素子の製造方法。

【請求項6】 組成式  $Pb_z [(Ti_x Zr_{1-x})_{1-y} M_y] O_3$  (ただし、MはNb、Sb、Wのうち少なくとも1種) の組成で表され、前記組成式中のx、yは  $0.45 \leq x \leq 0.52$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.03$  であり、かつ、前記組成式中のzが  $0.98 - y \leq z \leq 0.998 - y$  となるようにPbを化学量論組成より減じた積層圧電素子用圧電磁器組成物からなる圧電磁器と前記圧電磁器に形成される内部電極とを含む積層圧電素子の製造方法であって、前記圧電磁器および前記内部電極を1100℃以下で共焼結する、積層圧電素子の製造方法。

【請求項7】 前記積層圧電素子用圧電磁器組成物においてPb含有量の5.5mol%以下をCa、Sr、Baのうち少なくとも1種により置換した、請求項5または請求項6に記載の積層圧電素子の製造方法。

【請求項8】 請求項4に記載の積層圧電素子、および

前記内部電極に接続される端子電極を含む、積層圧電装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は積層圧電素子用圧電磁器組成物、積層圧電素子、積層圧電素子の製造方法および積層圧電装置に関し、特にたとえば積層圧電アクチュエータ、積層圧電ブザー、積層圧電センサなどの積層圧電装置に用いられる積層圧電素子用圧電磁器組成物などに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、圧電磁器組成物を利用した圧電装置は多種多様であり、たとえば、圧電アクチュエータ、圧電ブザー、圧電センサなどがある。このような圧電装置に用いられる圧電磁器組成物には、高い圧電d定数が求められている。また、このような圧電磁器組成物には、キュリー温度が高いことも求められている。キュリー温度が高いと圧電素子の耐熱性が高くなり、たとえば圧電素子が実装時のはんだリフロー炉を通過する際など200℃程度の高温にさらされても、熱による圧電特性の劣化を比較的抑制することができる。また、特に圧電アクチュエータにおいて、キュリー温度が高いと比較的 low 誘電率を得ることができ、これが駆動時の低消費電力化に有効となる。また、圧電センサでは、特にショックセンサなどの加速度センサにおいて、キュリー温度が高いと圧電d定数の温度変化率が小さくなり、感度温度特性が良好になる。従来、このように高い圧電d定数と高いキュリー温度とを両立する圧電材料として、チタン酸ジルコン酸鉛(以下「PZT」と記す)系圧電磁器組成物のTi、ZrサイトにNb、Sb、Wのうち少なくとも1種を置換する手法が用いられていた。また、これに加えて、PbサイトにCa、Sr、Baの少なくとも1種を置換する手法も用いられていた。このような2成分系PZTの圧電磁器組成物の例として、特開平5-319925号にはPbサイトにSrを置換し、Ti、ZrサイトにNbを置換したPZTが開示されている。一方、Nb、Sb、Wに加え、Cr、Mn、Mg、NiおよびFeなどの元素を含む3成分系PZTは、2成分系PZTと比較して、電気抵抗率が低いなどの信頼性上の問題が生じやすく、好ましくない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年は圧電アクチュエータ、圧電ブザー、圧電センサなどの圧電装置への小型化、高性能化の要求が高くなり、圧電素子の積層化が行われるようになってきている。積層圧電素子の製法には、圧電磁器の両主面に電極を形成し、圧電磁器を積み重ねて接着し、それらの電極を交互に接続する方法があるが、この方法は素子の小型化に限界があり、好ましくない。したがって、このような場合、圧電体原料粉末をグリーンシートにシート成形し、それらのグリーンシートに電

極ペーストを塗布し、それらのグリーンシートを積み重ねて圧着し、圧電磁器と内部電極とを共焼結する製法が望ましい。この製法における内部電極には比較的安価なAg・Pd電極が一般的に用いられており、Ag・Pd電極のAg/Pd比は電極コストの観点から7/3以上にすることが好ましい。ただし、この場合、内部電極の融点を考慮して、積層圧電素子の焼成温度を1100℃以下に設定する必要がある。しかしながら、従来の特開平5-319925号に開示されているような圧電磁器は焼結温度が1250℃程度と高く、Ag/Pd比が7/3以上の内部電極を用いた積層圧電素子の作製は困難という問題があった。

【0004】それゆえに、この発明の主たる目的は、PZTのTi、ZrサイトにNb、Sb、Wのうち少なくとも1種を置換した2成分PZT圧電磁器において、Ag/Pd比が7/3以上の内部電極を用いた積層圧電素子の作製に適した積層圧電素子用圧電磁器組成物、その積層圧電素子用圧電磁器組成物を用いた積層圧電素子、積層圧電素子の製造方法および積層圧電素子を用いた積層圧電装置を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】この発明にかかる積層圧電素子用圧電磁器組成物は、組成式 $Pb_z [(Ti_x Zr_{1-x})_{1-y} M_y] O_3$ （ただし、MはNb、Sb、Wのうち少なくとも1種）の組成で表され、その組成式中のx、yは $0.45 \leq x \leq 0.52$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.03$ であり、かつ、その組成式中のzが $0.95 \leq z \leq 0.998$ となるようにPbを化学量論組成より減じた、積層圧電素子用圧電磁器組成物である。また、この発明にかかる積層圧電素子用圧電磁器組成物は、組成式 $Pb_z [(Ti_x Zr_{1-x})_{1-y} M_y] O_3$ （ただし、MはNb、Sb、Wのうち少なくとも1種）の組成で表され、その組成式中のx、yは $0.45 \leq x \leq 0.52$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.03$ であり、かつ、その組成式中のzが $0.95 \leq z \leq 0.998$ となるようにPbを化学量論組成より減じた、積層圧電素子用圧電磁器組成物である。この発明にかかる積層圧電素子用圧電磁器組成物には、Pb含有量の5.5mol%以下をCa、Sr、Baのうち少なくとも1種により置換してもよい。この発明にかかる積層圧電素子は、この発明にかかる積層圧電素子用圧電磁器組成物からなる圧電磁器と、圧電磁器に形成される内部電極とを含む、積層圧電素子である。この発明にかかる積層圧電素子の製造方法は、組成式 $Pb_z [(Ti_x Zr_{1-x})_{1-y} M_y] O_3$ （ただし、MはNb、Sb、Wのうち少なくとも1種）の組成で表され、その組成式中のx、yは $0.45 \leq x \leq 0.52$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.03$ であり、かつ、その組成式中のzが $0.95 \leq z \leq 0.998$ となるようにPbを化学量論組成より減じた積層圧電素子用圧電磁器組成物からなる圧電磁器と圧電磁器に形成され

る内部電極とを含む積層圧電素子の製造方法であって、圧電磁器および内部電極を1100℃以下で共焼結する、積層圧電素子の製造方法である。また、この発明にかかる積層圧電素子の製造方法は、組成式 $Pb_z [(Ti_x Zr_{1-x})_{1-y} M_y] O_3$ （ただし、MはNb、Sb、Wのうち少なくとも1種）の組成で表され、その組成式中のx、yは $0.45 \leq x \leq 0.52$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.03$ であり、かつ、その組成式中のzが $0.98 - y \leq z \leq 0.998 - y$ となるようにPbを化学量論組成より減じた積層圧電素子用圧電磁器組成物からなる圧電磁器と圧電磁器に形成される内部電極とを含む積層圧電素子の製造方法であって、圧電磁器および内部電極を1100℃以下で共焼結する、積層圧電素子の製造方法である。この発明にかかる積層圧電素子の製造方法では、積層圧電素子用圧電磁器組成物においてPb含有量の5.5mol%以下をCa、Sr、Baのうち少なくとも1種により置換してもよい。この発明にかかる積層圧電装置は、この発明にかかる積層圧電素子と、内部電極に接続される端子電極とを含む、積層圧電装置である。

【0006】この発明にかかる積層圧電素子用圧電磁器組成物は、PZTのTi、ZrサイトにNb、Sb、Wのうち少なくとも1種を置換した2成分PZT圧電磁器において、Pb量を減じることにより、1100℃以下での焼成を可能にし、Ag/Pd比が7/3以上の内部電極を用いた積層圧電素子を得ることができる。この発明にかかる積層圧電素子用圧電磁器組成物を用いて作製した積層圧電素子は、高い圧電d定数と高いキュリー温度を両立しており、積層圧電アクチュエータ、積層圧電ブザー、積層圧電センサなどの積層圧電装置に適している。この発明にかかる積層圧電素子用圧電磁器組成物において、Pb量を化学量論組成より減じることにより、1100℃以下で焼成可能になる理由は、請求項1に記載のようにPbサイト量<Ti量+Zr量+M量（MはNb、Sb、Wのうち少なくとも1種）とすることにより、さらに望ましくは請求項2に記載のようにPbサイト量<Ti量+Zr量とすることにより、Pbを含む異相化合物の生成が抑制されるためと考えられる。たとえば、PbとMからなるパイロクロア相などが一定量存在していると、反応、焼結の進行を阻害し、また、圧電d定数、電気機械結合係数の向上をも阻害するからである。また、この発明にかかる積層圧電素子の特有の効果として、Pb量を化学量論組成より減じることにより、電気抵抗率を高くできる効果がある。これはPbの液相と内部電極の相互作用による内部電極のセラミック中への拡散が抑制されるためと考えられる。たとえば、インクジェットプリンタヘッドなどに用いられる積層アクチュエータには内部電極間のセラミック厚みが30μm以下のものもあり、それらの内部電極間に1.0~1.5kV/mmもの駆動電界が連続して印加される場合があ

る。この場合、内部電極間の電気抵抗率が高いと、大変位および高信頼性の点で非常に有効である。

【0007】この発明の上述の目的、その他の目的、特徴および利点は、図面を参照して行う以下の発明の実施の形態の詳細な説明から一層明らかとなろう。

【0008】

【発明の実施の形態】(実施例) まず、原料粉末として、 $Pb_3O_4$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $WO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$  および Ba

$CO_3$  を用意した。次に、これらの粉末を組成式  $Pb_z [(Ti_x Zr_{1-x})_{1-y} M_y] O_3$  の組成で表され表1に示す組成になるように秤量し、これに水を加えて、ボールミルを用いて湿式混合して、混合物を得た。なお、表1には、組成式  $Pb_z [(Ti_x Zr_{1-x})_{1-y} M_y] O_3$  中の  $x$ 、 $y$ 、 $z$  の各値、Mの元素、Pb元素を置換した元素およびPbを置換した量を示す。

【0009】

【表1】

| *印の試料はこの発明の範囲外 |       |       |      |        |            |                 |              |
|----------------|-------|-------|------|--------|------------|-----------------|--------------|
| 試料番号           | z     | x     | Mの元素 | y      | Pb置換<br>元素 | Pb置換<br>量(mol%) | 焼成温度<br>(°C) |
| 1*             | 1     | 0.48  | Nb   | 0.02   | なし         | —               | 1080         |
| 2              | 0.998 | 0.48  | Nb   | 0.02   | なし         | —               | 1080         |
| 3              | 0.995 | 0.48  | Nb   | 0.02   | なし         | —               | 1080         |
| 4              | 0.978 | 0.48  | Nb   | 0.02   | なし         | —               | 1080         |
| 5              | 0.975 | 0.48  | Nb   | 0.02   | なし         | —               | 1080         |
| 6              | 0.97  | 0.48  | Nb   | 0.02   | なし         | —               | 1080         |
| 7              | 0.96  | 0.48  | Nb   | 0.02   | なし         | —               | 1080         |
| 8              | 0.95  | 0.48  | Nb   | 0.02   | なし         | —               | 1080         |
| 9*             | 0.94  | 0.48  | Nb   | 0.02   | なし         | —               | 1080         |
| 10*            | 0.98  | 0.48  | なし   | —      | なし         | —               | 1080         |
| 11             | 0.985 | 0.48  | Nb   | 0.005  | なし         | —               | 1080         |
| 12             | 0.97  | 0.48  | Nb   | 0.0198 | なし         | —               | 1080         |
| 13             | 0.97  | 0.48  | Nb   | 0.0210 | なし         | —               | 1080         |
| 14             | 0.96  | 0.48  | Nb   | 0.03   | なし         | —               | 1080         |
| 15*            | 0.95  | 0.48  | Nb   | 0.04   | なし         | —               | 1080         |
| 16             | 0.97  | 0.48  | Sb   | 0.02   | なし         | —               | 1080         |
| 17             | 0.97  | 0.48  | W    | 0.02   | なし         | —               | 1080         |
| 18             | 0.97  | 0.48  | Nb   | 0.02   | Sr         | 2.0             | 1080         |
| 19             | 0.97  | 0.48  | Nb   | 0.02   | Sr         | 5.5             | 1080         |
| 20*            | 0.97  | 0.48  | Nb   | 0.02   | Sr         | 7.0             | 1080         |
| 21             | 0.97  | 0.48  | Nb   | 0.02   | Ca         | 2.0             | 1080         |
| 22             | 0.97  | 0.48  | Nb   | 0.02   | Ba         | 2.0             | 1080         |
| 23*            | 0.97  | 0.44  | Nb   | 0.02   | なし         | —               | 1080         |
| 24             | 0.97  | 0.45  | Nb   | 0.02   | なし         | —               | 1080         |
| 25             | 0.97  | 0.46  | Nb   | 0.02   | なし         | —               | 1080         |
| 26             | 0.97  | 0.47  | Nb   | 0.02   | なし         | —               | 1080         |
| 27             | 0.97  | 0.475 | Nb   | 0.02   | なし         | —               | 1080         |
| 28             | 0.97  | 0.49  | Nb   | 0.02   | なし         | —               | 1080         |
| 29             | 0.97  | 0.52  | Nb   | 0.02   | なし         | —               | 1080         |
| 30*            | 0.97  | 0.53  | Nb   | 0.02   | なし         | —               | 1080         |
| 31             | 0.97  | 0.48  | Nb   | 0.02   | なし         | —               | 1100         |
| 32             | 0.97  | 0.48  | Nb   | 0.02   | なし         | —               | 1050         |
| 33             | 0.97  | 0.48  | Nb   | 0.02   | なし         | —               | 1000         |

【0010】そして、得られた混合物を乾燥し、800～1000℃の温度で仮焼して、仮焼粉を得た。この仮焼粉に水と分散剤を加えて湿式粉碎した後、有機バインダーおよび添加剤を加え湿式混合し、シート成形を行った。これを所望のサイズに打抜いた後、 $Ag/Pd=7/3$ の $Ag \cdot Pd$ 電極ペーストを塗布し、20層積み重ねた後、圧着して積層体を得た。この積層体を1000～1100℃の温度で焼成し、1層のセラミックの厚みが20～40μmである積層圧電素子を得た。この積層圧電素子の内部電極を導体で接続し、絶縁オイル中にて1.5～3.5kV/mmの電界で分極処理を行った。

【0011】次に、この積層圧電素子の比誘電率( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ )、共振-反共振法より算出した電気機械結合係数( $k_{31}$ )および圧電 $d_{31}$ 定数(「 $|d_{31}|^{(1)}$ 」と記述)、1.5kV/mm印加電界下の歪みより算出し

た圧電 $d_{31}$ 定数(「 $|d_{31}|^{(2)}$ 」と記述)、電気抵抗率( $\rho$ )、キュリー温度( $T_c$ )、リフロー炉(ピーク温度:260℃)2回通過による $|d_{31}|^{(1)}$ の低下率、 $|d_{31}|^{(2)}/(\epsilon_{33}^T/\epsilon_0)$ 、および $|d_{31}|^{(1)}$ の-20℃～80℃における温度変化率を測定した。その結果を表2および表3に示す。なお、電気抵抗率が $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot cm$ 未満の試料については、絶縁不良の割合が高いため不良と判断し、その一部について $|d_{31}|^{(1)}$ の温度変化率および $|d_{31}|^{(2)}$ を測定していない。また、電気抵抗率は $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot cm$ 以上であれば良品とみなせるが、好ましくは $2.0 \times 10^{11} \Omega \cdot cm$ 以上、さらに好ましくは $3.0 \times 10^{11} \Omega \cdot cm$ 以上であることが望ましい。

【0012】

【表2】

\*印の試料はこの発明の範囲外

| 試料番号 | $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ | $k_{31}$<br>(%) | $ d_{31} ^{(1)}$<br>(pC/N) | $ d_{31} ^{(2)}$<br>(pC/N) | $\rho$<br>( $\times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ ) | $T_c$<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | リフローによる<br>$ d_{31} ^{(1)}$<br>低下率(%) | $ d_{31} ^{(2)} / (\epsilon_{33}^T / \epsilon_0)$<br>( $\times 10^{-12}$ ) | $ d_{31} ^{(1)}$<br>温度変化率<br>(ppm/ $^{\circ}\text{C}$ ) |
|------|--------------------------------|-----------------|----------------------------|----------------------------|---|---------------------------------|---------------------------------------|--|---|
| 1*   | 1225                           | 19.5            | 78                         | —                          | 0.75  | 380                             | 10.2                                  | —  | —   |
| 2    | 1901                           | 37.2            | 193                        | 240                        | 1.08  | 360                             | 9.1                                   | 0.126  | 725   |
| 3    | 1896                           | 37.2            | 192                        | 239                        | 1.25  | 380                             | 8.8                                   | 0.126  | 720   |
| 4    | 1845                           | 36.9            | 191                        | 238                        | 3.24  | 350                             | 9.9                                   | 0.129  | 610   |
| 5    | 1838                           | 36.6            | 189                        | 229                        | 4.70  | 380                             | 9.5                                   | 0.125  | 450   |
| 6    | 1851                           | 36.1            | 181                        | 226                        | 4.11  | 380                             | 10.2                                  | 0.122  | 468   |
| 7    | 1829                           | 34.9            | 177                        | 220                        | 3.32  | 360                             | 10.6                                  | 0.120  | 592   |
| 8    | 1811                           | 33.4            | 170                        | 211                        | 1.14  | 360                             | 11.1                                  | 0.117  | 701   |
| 9*   | 1519                           | 28.9            | 125                        | —                          | 0.88  | 380                             | 8.9                                   | —  | —   |
| 10*  | 841                            | 20.5            | 67                         | —                          | 0.24  | 370                             | 2.5                                   | —  | —   |
| 11   | 1645                           | 35.8            | 167                        | 191                        | 2.05  | 370                             | 5.8                                   | 0.116  | 732   |
| 12   | 1851                           | 36.8            | 191                        | 236                        | 4.72  | 360                             | 9.1                                   | 0.127  | 444   |
| 13   | 1880                           | 37.0            | 193                        | 239                        | 4.66  | 360                             | 9.5                                   | 0.128  | 462   |
| 14   | 1611                           | 34.0            | 157                        | 196                        | 2.19  | 350                             | 11.8                                  | 0.122  | 718   |
| 15*  | 1255                           | 30.6            | 122                        | 148                        | 0.84  | 340                             | 21.3                                  | 0.118  | 555   |
| 16   | 1789                           | 36.6            | 178                        | 199                        | 3.03  | 340                             | 9.5                                   | 0.111  | 462   |
| 17   | 1758                           | 36.3            | 175                        | 196                        | 3.18  | 350                             | 10.2                                  | 0.111  | 485   |
| 18   | 1926                           | 36.4            | 190                        | 229                        | 4.88  | 335                             | 13.4                                  | 0.119  | 552   |
| 19   | 2002                           | 36.1            | 192                        | 231                        | 4.96  | 300                             | 14.9                                  | 0.115  | 677   |
| 20*  | 1259                           | 29.2            | 119                        | —                          | 0.95  | 270                             | 22.8                                  | —  | —   |

【0013】

【表3】

\*印の試料はこの発明の範囲外

| 試料番号 | $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ | $k_{31}$<br>(%) | $ d_{31} ^{(1)}$<br>(pC/N) | $ d_{31} ^{(2)}$<br>(pC/N) | $\rho$<br>( $\times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ ) | $T_c$<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | リフローによる<br>$ d_{31} ^{(1)}$<br>低下率(%) | $ d_{31} ^{(2)} / (\epsilon_{33}^T / \epsilon_0)$<br>( $\times 10^{-12}$ ) | $ d_{31} ^{(1)}$<br>温度変化率<br>(ppm/ $^{\circ}\text{C}$ ) |
|------|--------------------------------|-----------------|----------------------------|----------------------------|---|---------------------------------|---------------------------------------|--|---|
| 21   | 1773                           | 36.3            | 175                        | 191                        | 3.14  | 340                             | 14.2                                  | 0.108  | 658   |
| 22   | 1758                           | 36.3            | 174                        | 196                        | 3.05  | 340                             | 14.8                                  | 0.111  | 691   |
| 23*  | 588                            | 29.2            | 78                         | 103                        | 2.44  | 340                             | 0.5                                   | 0.175  | 1482  |
| 24   | 828                            | 32.1            | 108                        | 142                        | 3.00  | 345                             | 1.2                                   | 0.171  | 1339  |
| 25   | 1028                           | 33.8            | 130                        | 175                        | 3.09  | 350                             | 1.8                                   | 0.170  | 1255  |
| 26   | 1453                           | 38.0            | 169                        | 238                        | 4.08  | 360                             | 3.9                                   | 0.164  | 1169  |
| 27   | 1671                           | 38.5            | 190                        | 251                        | 4.57  | 365                             | 6.2                                   | 0.150  | 780   |
| 28   | 1651                           | 33.8            | 161                        | 203                        | 5.11  | 370                             | 13.5                                  | 0.123  | 324   |
| 29   | 1288                           | 26.8            | 108                        | 129                        | 6.02  | 385                             | 14.7                                  | 0.100  | 293   |
| 30*  | 1210                           | 26.1            | 99                         | 120                        | 6.15  | 390                             | 15.1                                  | 0.099  | 288   |
| 31   | 1857                           | 36.8            | 192                        | 241                        | 5.01  | 360                             | 8.9                                   | 0.130  | 492   |
| 32   | 1816                           | 35.8            | 178                        | 223                        | 4.49  | 360                             | 9.6                                   | 0.123  | 485   |
| 33   | 1705                           | 34.2            | 164                        | 212                        | 4.13  | 360                             | 9.2                                   | 0.124  | 467   |
| 34*  | 1480                           | 29.1            | 125                        | —                          | 0.28  | 290                             | 3.5                                   | —  | —   |
| 35*  | 3620                           | 38.2            | 273                        | 361                        | 1.18  | 190                             | 100                                   | 0.097  | 1218  |
| 36*  | 1180                           | 26.1            | 96                         | —                          | 0.85  | 270                             | 9.1                                   | —  | —   |
| 37*  | 1420                           | 28.6            | 115                        | —                          | 0.32  | 320                             | 21.1                                  | —  | —   |

【0014】また、比較例として3成分系PZTについて示す。3成分系PZT磁器の製造方法、評価方法、評価基準は、実施例に準ずるものである。比較例の組成を表4に示し、比較例の結果を表3に実施例の結果と併せ

て示す。

【0015】

【表4】

\*印の試料はこの発明の範囲外

| 試料番号 | 組成   | 焼成温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|------|--|--------------------------------|
| 34*  | $\text{Pb}[(\text{Cr}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.10}\text{Ti}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}]\text{O}_3$ | 1100                           |
| 35*  | $\text{Pb}[(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.40}\text{Ti}_{0.36}\text{Zr}_{0.24}]\text{O}_3$ | 1100                           |
| 36*  | $\text{Pb}[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.05}\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.48}]\text{O}_3$ | 1100                           |
| 37*  | $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.10}\text{Ti}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}]\text{O}_3$ | 1100                           |

【0016】なお、表1～表4において、試料番号に\*印を付してあるものは、本願発明の範囲外のものである。

【0017】試料番号1のようにzが0.998を超えるもの、および試料番号34のような3成分系PZTでは、電気抵抗率 $\rho$ が $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満となり、好ましくない。

【0018】試料番号9のようにzが0.95未満のもの、試料番号15のようにTi、ZrサイトのM(MはNb、Sb、Wのうち少なくとも1種)による置換量yが0.03を超えるもの、試料番号20のようにPbの置換量がPb含有量に対して5.5mol%を超えるもの、および試料番号37のような3成分系PZTでは、

1100 $^{\circ}\text{C}$ 以下では十分に焼結しないため、電気抵抗率 $\rho$ が $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満となり、好ましくない。

【0019】試料番号10のようにTi、Zrサイトの置換量yが0.005未満のもの、試料番号23、30のようにTi/Zr比を表すxが $0.45 \leq x \leq 0.5$ の範囲外にあるもの、および試料番号36のような3成分系PZTでは、 $|d_{31}|^{(1)}$ が100pC/N未満となり、好ましくない。

【0020】試料番号35のような3成分系PZTでは、キュリー温度が300 $^{\circ}\text{C}$ 未満であり、耐熱性が悪く好ましくない。

【0021】以上より実施例において、本願発明の範囲

内における積層圧電素子用圧電磁器組成物を用いて作製した積層圧電素子は、電気抵抗率 $\rho$ が $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と高く、 $|d_{31}|^{(1)}$ が $100 \text{ pC/N}$ 以上と大きく、かつキュリー温度 $T_c$ が $300^\circ\text{C}$ 以上と高く、かつリフローによる $|d_{31}|^{(1)}$ の低下率が20%以下と小さい。すなわち、高い圧電特性と高いキュリー温度（高耐熱性）とを両立し、かつ電気抵抗率の高い積層圧電素子を得ることができた。

【0022】好ましくは、試料番号24、25、26を除く実施例の試料のように、 $\text{Ti/Zr}$ 比を表す $x$ が $0.475 \leq x \leq 0.52$ の範囲内にあるものは、 $|d_{31}|^{(1)}$ 温度変化率が $800 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下と小さく、圧電センサの感度温度特性を良くすることが可能であり、非常に有効である。

【0023】さらに好ましくは、試料番号24、25、26、27の試料のように、 $\text{Ti/Zr}$ 比を表す $x$ が $0.45 \leq x \leq 0.475$ の範囲内にあるものは、高い $|d_{31}|^{(2)}$ と比較的低い $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ を両立しており、変位性能に優れかつ低消費電力のアクチュエータが得られ、非常に有効である。実施例では高い $|d_{31}|^{(2)}$ かつ低い $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ の指標として $|d_{31}|^{(2)} / (\epsilon_{33}^T / \epsilon_0)$ を用いており、試料番号24、25、26、27の $|d_{31}|^{(2)} / (\epsilon_{33}^T / \epsilon_0)$ は $0.15 \times 10^{-12}$ 以上と大きい。

【0024】なお、この発明にかかる積層圧電素子用圧電磁器組成物は上記の実施例の組成に限定されるものではなく、発明の要旨の範囲内であれば有効である。

【0025】図1はこの発明にかかるショックセンサの一例を示す分解斜視図であり、図2はそのショックセンサに用いられる積層圧電素子を示す図解図である。図1に示すショックセンサ10は、積層圧電素子12を含む。

【0026】積層圧電素子12は、2層の圧電磁器層14aおよび14bを含む。これらの圧電磁器層14aおよび14bは、上述のこの発明にかかる積層圧電素子用圧電磁器組成物からなり、積層されかつ一体的に形成される。また、これらの圧電磁器層14aおよび14bは、図2の矢印で示すように、中央部分が互いに内側に向かって厚み方向に分極され、両側の外側部分が互いに外側に向かって厚み方向に分極されている。

【0027】2層の圧電磁器層14aおよび14bの間には、その中央部を含む中間部に、内部電極16が形成される。また、圧電磁器層14aの表面には、その中央部を含む中間部から一端部にわたって、一方の外部電極18aが形成される。さらに、圧電磁器層14bの表面には、その中央部を含む中間部から他端部にわたって、他方の外部電極18bが形成される。

【0028】積層圧電素子12は、ケース20で保持される。ケース20は、コ字状の2つの中ケース22aおよび22bを含む。積層圧電素子12の両端部は、2つ

の中ケース22aおよび22bの両端部で挟まれ保持される。積層圧電素子12および中ケース22a、22bの上下には、上ケース24および下ケース26が設けられる。上ケース24および下ケース26には、積層圧電素子12の中間部に対応する部分に、積層圧電素子12の振動空間となるへこみ部が形成されている。

【0029】中ケース22aおよび22bの表面には、端子電極28aおよび28bがそれぞれ形成される。一方の端子電極28aは一方の外部電極18aに接続され、他方の端子電極28bは他方の外部電極18bに接続される。

【0030】図3はこの発明にかかる積層圧電ブザーの一例を示す分解斜視図であり、図4はその積層圧電ブザーに用いられる積層圧電素子を示す図解図である。図3に示す積層圧電ブザー30は、積層圧電素子32を含む。

【0031】積層圧電素子32は、2層の圧電磁器層34aおよび34bを含む。これらの圧電磁器層34aおよび34bは、上述のこの発明にかかる積層圧電素子用圧電磁器組成物からなり、積層されかつ一体的に形成される。また、これらの圧電磁器層34aおよび34bは、図4の矢印で示すように、厚み方向にかつ同じ方向に分極されている。

【0032】2層の圧電磁器層34aおよび34bの間には、その中央部を含む中間部から一端部に、内部電極36が形成される。また、2層の圧電磁器層34aおよび34bの一端部には、一方の外部電極38aが形成される。この外部電極38aは、内部電極36に接続される。また、圧電磁器層34aおよび34bの表面の他の部分には、他方の外部電極38bが形成される。

【0033】積層圧電素子32は、ケース40で保持される。ケース40は、箱型のケース本体42を含む。積層圧電素子32は、ケース本体42内に入れられ保持される。また、ケース本体42には、板状の蓋44が設けられる。

【0034】蓋44の表面には、端子電極46aおよび46bがそれぞれ形成される。一方の端子電極46aは一方の外部電極38aに接続され、他方の端子電極46bは他方の外部電極38bに接続される。

【0035】図5はこの発明にかかる積層圧電アクチュエータの一例を示す図解図である。図5に示す積層圧電アクチュエータ50は、積層圧電素子52を含む。

【0036】積層圧電素子52は、多数の圧電磁器層54を含む。これらの圧電磁器層54は、上述のこの発明にかかる積層圧電素子用圧電磁器組成物からなり、積層されかつ一体的に形成される。また、これらの圧電磁器層54は、厚み方向にかつ1層おきに逆の方向に分極されている。

【0037】これらの圧電磁器層54の間には、内部電極56がそれぞれ形成される。この場合、1層おきの内

部電極56が積層圧電素子52の一端面から引き出され、他の内部電極56が積層圧電素子52の他端面から引き出される。

【0038】積層圧電素子52の一端面および他端面には、外部電極58aおよび58bがそれぞれ形成される。一方の外部電極58aは1層おきの内部電極56に接続され、他方の外部電極58bは他の内部電極56に接続される。

【0039】なお、この発明は、上述のショックセンサ10、積層圧電ブザー30および積層圧電アクチュエータ50以外のショックセンサ、積層圧電ブザーおよび積層圧電アクチュエータなど他の積層圧電装置にも適用される。

【0040】

【発明の効果】この発明によれば、PZTのTi、ZrサイトをNb、Sb、Wのうち少なくとも1種を置換した2成分PZT圧電磁器において、Ag/Pd比が7/3以上の内部電極を用いた積層圧電素子の作製に適した積層圧電素子用圧電磁器組成物、その積層圧電素子用圧電磁器組成物を用いた積層圧電素子、積層圧電素子の製造方法および積層圧電素子を用いた積層圧電装置が得られる。この発明にかかる積層圧電素子用圧電磁器組成物は、1100℃以下で焼成可能であるため、安価なAg/Pd比が7/3以上の内部電極と共焼結可能であり、積層圧電素子の低コスト化が可能となる。また、この発明にかかる積層圧電素子用圧電磁器組成物を、たとえば積層圧電アクチュエータに用いることにより、変位性能、耐熱性に優れかつ低消費電力のアクチュエータが得られる。また、この発明にかかる積層圧電素子用圧電磁器組成物を、たとえば積層圧電センサに用いることによ

り、感度が高くかつ耐熱性、感度温度特性の良好な圧電センサが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明にかかるショックセンサの一例を示す分解斜視図である。

【図2】図2に示すショックセンサに用いられる積層圧電素子を示す図解図である。

【図3】この発明にかかる積層圧電ブザーの一例を示す分解斜視図である。

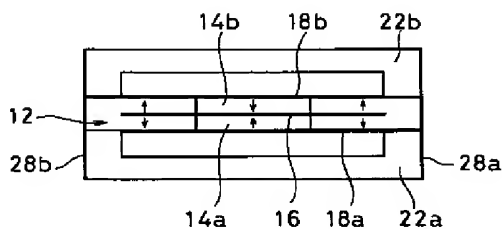
【図4】図3に示す積層圧電ブザーに用いられる積層圧電素子を示す図解図である。

【図5】この発明にかかる積層圧電アクチュエータの一例を示す図解図である。

【符号の説明】

- 10 ショックセンサ
- 12、32、52 積層圧電素子
- 14a、14b、34a、34b、54 圧電磁器層
- 16、36、56 内部電極
- 18a、18b、38a、38b、58a、58b 外部電極
- 20、40 ケース
- 22a、22b 中ケース
- 24 上ケース
- 26 下ケース
- 28a、28b、46a、46b 端子電極
- 30 積層圧電ブザー
- 42 ケース本体
- 44 蓋
- 50 積層圧電アクチュエータ

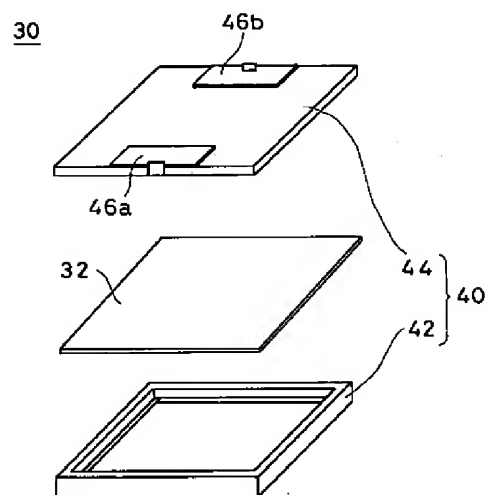
【図2】



【図4】

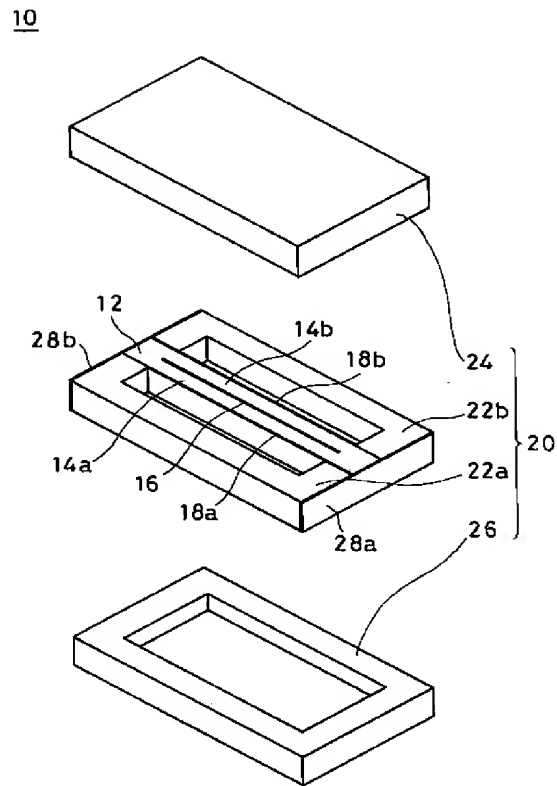


【図3】

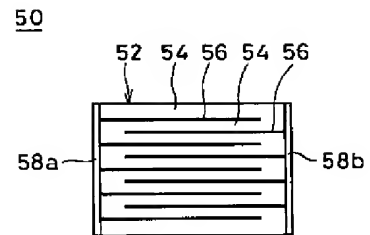




【図1】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 堀川 勝弘  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

Fターム(参考) 4G031 AA03 AA04 AA11 AA12 AA14  
AA18 AA32 BA10